



Adsorpcja pary wodnej na modyfikowanych węglach aktywnych

JERZY KLINIK¹, JERZY CHOMA, MIĘTEK JARONIEC²

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, 30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30
Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

²Kent State University, Department of Chemistry, Kent 44 242 Ohio, USA

Streszczenie. Przeprowadzono modyfikacje węgla aktywnego w celu poprawy jego hydrofilowych właściwości. Handlowy węgiel aktywny typu N poddano utlenianiu za pomocą stężonego kwasu azotowego, nasycaniu roztworem mocznika i wygrzewaniu w wysokiej temperaturze oraz wygrzewaniu w wysokiej temperaturze w atmosferze amoniaku i argonu. Właściwości adsorpcyjne modyfikowanych węgli aktywnych charakteryzowano na podstawie izoterm adsorpcji pary wodnej zmierzonych w temperaturze 25°C. Te izotermy opisano za pomocą równania Dubinina-Astachova z trzema parametrami: a_o — graniczną wartością adsorpcji, E_o — charakterystyczną energią adsorpcji i n — parametrem charakteryzującym funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego.

Stwierdzono, że zaproponowane modyfikacje znacząco poprawiają właściwości hydrofilowe badanego węgla aktywnego, co odzwierciedla się w zwiększeniu ilości adsorbowanej wody. Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego N modyfikowanego za pomocą stężonego kwasu azotowego i wygrzewanego w atmosferze amoniaku w temperaturze 800°C są lepsze o blisko 80% w stosunku do wyjściowego węgla. Potwierdzono również przydatność równania Dubinina-Astachova do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na węglach aktywnych o zróżnicowanych właściwościach powierzchni i struktury porowatej.

Słowa kluczowe: chemiczna modyfikacja węgli aktywnych, adsorpcja pary wodnej, równanie Dubinina-Astachova

Symbole UKD: 661.183.2

1. Wstęp

Węgłe aktywne, dzięki ich wyjątkowym właściwościom fizycznym i chemicznym, są bardzo często stosowane w przemyśle w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych [1]. Z kolei w badaniach naukowych porowate materiały węglowe z powodzeniem

są stosowane jako modelowe hydrofobowe adsorbenty w doświadczalnych i teoretycznych eksperymentach mających na celu wyjaśnienie budowy warstwy adsorpcyjnej i oddziaływań adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat dla różnych rodzajów molekuł adsorbowanych na powierzchni węglowej [2]. Poprawność metod adsorpcyjnych wykorzystywanych do wyznaczania parametrów struktury porowatej węgla aktywnych jest oparta na znajomości mechanizmu adsorpcji i stanu cząsteczek adsorbentu w porach adsorbentu. Najczęściej parametry struktury porowatej węgla aktywnych są wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu w temperaturze -196°C , argonu w temperaturze -196°C lub -186°C lub benzenu w temperaturze 20°C , ponieważ bardzo dobrze znane są mechanizmy adsorpcji tych adsorbatów na węglu aktywnym [3-5]. Pomiedzy adsorpcją azotu, argonu i benzenu, traktowanych jako standardowe adsorbenty dla węgla aktywnych, a adsorpcją pary wodnej stwierdza się istotne jakościowe różnice wynikające z odmiennych oddziaływań adsorpcyjnych tych adsorbatów z powierzchnią węglową. W przypadku adsorpcji wody szczególną rolę odgrywają wiązania wodorowe i dlatego izotermy adsorpcji tego adsorbentu na węglach aktywnych są zaliczane do izoterm V typu według klasyfikacji Brunauera, Deminga, Deminga i Tellera (BDDT) [6]. Charakterystyczny kształt izoterm adsorpcji pary wodnej na mikro-mezoporowatych węglach był wykorzystywany przez licznych badaczy do interpretacji mechanizmu adsorpcji tego adsorbentu. Na przykład Dubinin na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na porowatych materiałach węglowych zaproponował równanie, za pomocą którego można ilościowo określić stężenie powierzchniowych centrów adsorpcyjnych oddziałujących z cząsteczkami wody [7]. Równanie to było wykorzystywane przez innych badaczy do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej na porowatych materiałach węglowych [8-11]. Badano również wpływ stopnia rozwinięcia struktury mikroporowatej materiału węglowego na kształt krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji pary wodnej [12-14].

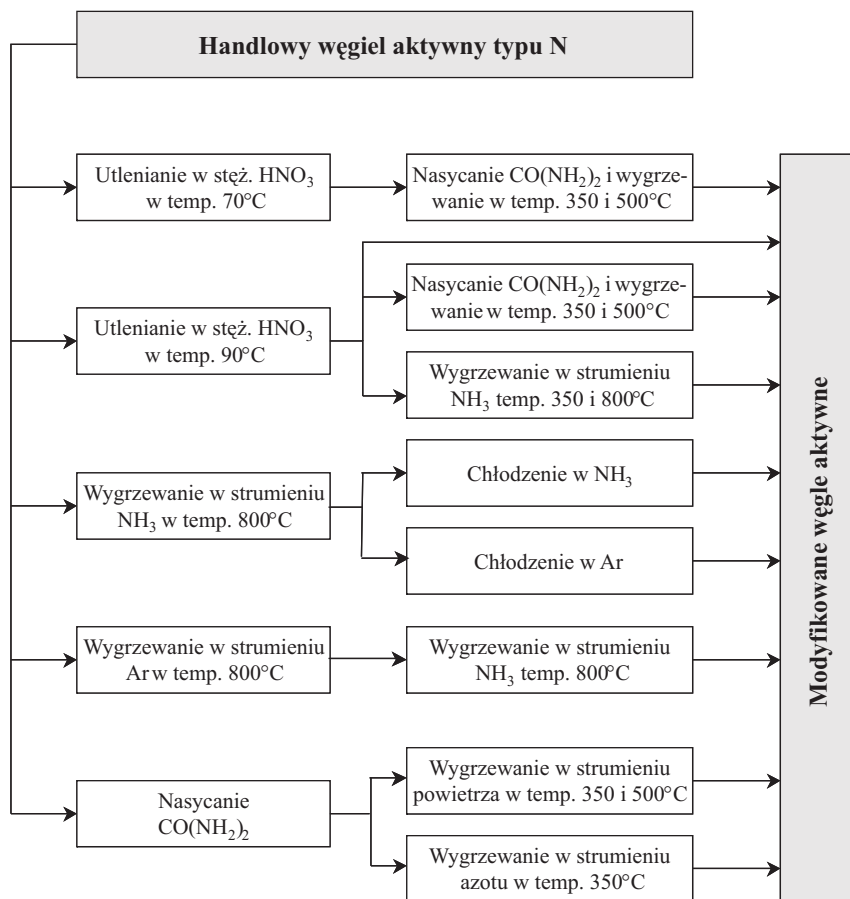
Adsorpcja pary wodnej jest bardzo często wykorzystywana do badania właściwości powierzchniowych materiałów węglowych, w tym szczególnie materiałów węglowych poddanych utleniającej modyfikacji. Tlenowe kompleksy na powierzchni węglowej odgrywają znaczący wpływ na aktywność tej powierzchni, jej hydrofilowość, elektryczne i katalityczne właściwości węgla itp. Są one szczególnie ważne w przypadku adsorpcji cząsteczek wody, gdyż na skutek wiązań wodorowych, jakie tworzą się pomiędzy tymi grupami a cząsteczkami wody, cząsteczki te są zatrzymywane na powierzchni węglowej. Tego typu miejsca adsorpcyjne są nazywane pierwotnymi centrami adsorpcyjnymi. Przy dalszym wzroście ciśnienia względnego pary wodnej cząsteczki wody z fazy gazowej oddziałują z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody, tworząc dalsze wiązania wodorowe. Tym sposobem adsorpcja przebiega teraz na tzw. wtórnych centrach adsorpcyjnych i tworzą się klastry zaadsorbowanej wody o dość dużej powierzchni. Tego typu mechanizm wskazuje, że kompleksy tlenowe na powierzchni węglowej odgrywają bardzo ważną rolę w procesie adsorpcji pary wodnej [15]. Struktura i chemiczne właściwości powierzchni materiałów węglowych

istotnie zależą od obróbki termicznej w procesie otrzymywania tych materiałów [16]. Ważne, oprócz kontrolowania warunków otrzymywania materiałów węglowych, jest również wprowadzanie do materiału węglowego najróżniejszych heteroatomów. Heteroatomy, np. azot czy siarka, wprowadzone do matrycy węglowej, jak wiadomo, istotnie zwiększają polarność powierzchni węglowej w porównaniu z czystym materiałem węglowym [17]. Otrzymywanie węgla zawierających w swej strukturze atomy azotu jest dość często opisywane w literaturze, a takie węgle są intensywnie badane w ostatnich latach [18, 19].

W prezentowanej pracy przedstawiono wpływ różnych sposobów modyfikacji węgla aktywnego na jego właściwości adsorpcyjne względem pary wodnej. Modyfikacja handlowego węgla aktywnego typu N polegała między innymi na utlenianiu go za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze 70°C lub 90°C, na nasycaniu takiego utlenionego węgla roztworem mocznika i wygrzewaniu go w temperaturze 120, 350 lub 500°C, na wygrzewaniu utlenionego węgla w strumieniu przepływającego amoniaku w temperaturze 800°C lub w strumieniu przepływającego argonu w temperaturze 800°C. Szczegółowy opis sposobów modyfikacji wyjściowego węgla aktywnego typu N przedstawiono na schemacie 1 i w tabeli 1. Zasadniczym celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu różnych sposobów modyfikacji węgla aktywnego (używanego w procesie selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem (SCR)) na właściwości adsorpcyjne. Właściwości te badano, wyznaczając doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej na modyfikowanych węglach aktywnych w temperaturze 25°C. Ilościowo właściwości te charakteryzowano, wyznaczając parametry równania Dubinina-Astachowa (DA), które to równanie wykorzystano do aproksymacji danych doświadczalnych. Nie od dziś wiadomo, że równanie DA, wywodzące się z teorii objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina, może być wykorzystywane do opisu adsorpcji nie tylko takich adsorbatów jak azot, argon czy benzen, ale również do opisu adsorpcji wody [20]. W pracach [12, 21] pokazano, że gałąź adsorpcyjna izotermy adsorpcji pary wodnej na mikroporowatych węglach, zazwyczaj V typu, może być opisana za pomocą klasycznego równania Dubinina-Astachowa [22]:

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^n], \quad (1)$$

gdzie a jest ilością zaadsorbowanej wody w mmol/g w temperaturze bezwzględnej T i dla ciśnienia względnego p/p_0 ; a_0 jest graniczną wartością adsorpcji; $A = RT \ln(p_0/p)$; n oraz E są parametrami niezależnymi od temperatury, natomiast zależą od natury badanego układu. Parametr E jest związany z charakterystyczną energią adsorpcji E_0 poprzez współczynnik proporcjonalności zwany współczynnikiem podobieństwa β , który dla wody jest równy $\beta = 0,203$ ($E = \beta E_0$).



Schemat 1. Ilustracja sposobów modyfikacji handlowego węgla aktywnego typu N

TABELA 1

Opis modyfikacji handlowego węgla aktywnego typu N

Symbol węgla aktywnego	Modyfikacja węgla aktywnego typu N
Seria 1	
N	Handlowy, wyjściowy węgiel aktywny typu N
N-HNO ₃ -90	Węgiel aktywny typu N utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C w ciągu 2 godz.
Seria 2	
N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -350	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 70°C, następnie nasycany mocznikiem, wygrzewany w temp. 350°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego azotu

cd. tabeli 1

N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -500-N ₂	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 70°C, następnie nasycany mocznikiem, wygrzewany w temp. 500°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego azotu
N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -500-P	
	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 70°C, następnie nasycany mocznikiem, wygrzewany w temp. 500°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego powietrza
Seria 3	
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -120	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C w ciągu 2 godz., następnie nasycany mocznikiem i suszony w temp. 120°C
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -350-N ₂	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, następnie nasycany mocznikiem, wygrzewany w temp. 350°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego azotu
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -500-N ₂	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, nasycany mocznikiem wygrzewany w temp. 500°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego azotu
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ m-500-N ₂	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, następnie wymieszany z mocznikiem, wygrzewany w temp. 500°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w strumieniu przepływającego azotu
Seria 4	
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, następnie wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 350°C w amoniaku i do temp. 20°C w argonie
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar-Mn	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 350°C w amoniaku i do temp. 20°C w argonie, promowany 5% Mn
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-Ar	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, następnie wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w argonie
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃	Węgiel aktywny utleniany w stęż. HNO ₃ w temp. 90°C, następnie wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w amoniaku

cd. tabeli 1

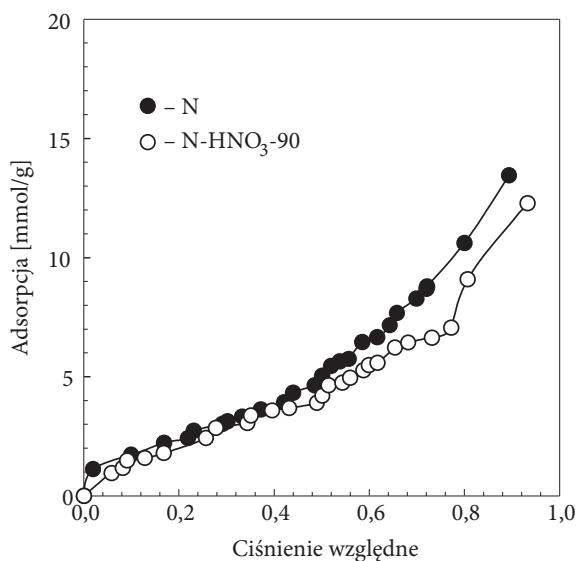
Seria 5	
N-NH ₃ -800-NH ₃	Węgiel aktywny wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w amoniaku
N-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar	Węgiel aktywny wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 350°C w amoniaku i do temp. 20°C w argonie
N-NH ₃ -800-Ar	Węgiel aktywny wygrzewany w strumieniu przepływającego amoniaku w temp. 800°C w ciągu 2 godz. i chłodzony do temp. 20°C w argonie
Seria 6	
N-CO(NH ₂) ₂ -P-500-N ₂	Węgiel aktywny nasycany mocznikiem, następnie wygrzewany w temp. 500°C w ciągu 2 godz. w powietrzu i chłodzony do temp. 20°C w azocie
N-CO(NH ₂) ₂ -P-350-N ₂	Węgiel aktywny nasycany mocznikiem, następnie wygrzewany w temp. 350°C w ciągu 2 godz. w powietrzu i chłodzony do temp. 20°C w azocie
N-CO(NH ₂) ₂ -N ₂ -350-N ₂	Węgiel aktywny nasycany mocznikiem, następnie wygrzewany w temp. 350°C w ciągu 2 godz. w azocie i chłodzony do temp. 20°C w azocie
Seria 7	
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-NH ₃	Węgiel aktywny wygrzewany w temp. 800°C w argonie w ciągu 2 godz., następnie chłodzony do temp. 20°C w argonie i potem przez 2 godz. wygrzewany w amoniaku w temp. 800°C i chłodzony do temp. 20°C w amoniaku
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-NH ₃ +Ar	Węgiel aktywny wygrzewany w temp. 800°C w argonie w ciągu 2 godz., następnie chłodzony do temp. 20°C w argonie i potem przez 2 godz. wygrzewany w amoniaku w temp. 800°C i chłodzony do temp. 20°C w mieszaninie amoniaku z argonem
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-Ar	Węgiel aktywny wygrzewany w temp. 800°C w argonie w ciągu 2 godz., następnie chłodzony do temp. 20°C w argonie i potem przez 2 godz. wygrzewany w amoniaku w temp. 800°C i chłodzony do temp. 20°C w argonie

Jak pokazano w pracach [21-26] równanie DA dobrze sprawdza się w charakterystyce właściwości adsorpcyjnych węgli aktywnych, kiedy te właściwości bada się za pomocą adsorpcji pary wodnej. Również w niniejszej pracy do tej charakterystyki wykorzystano równanie DA.

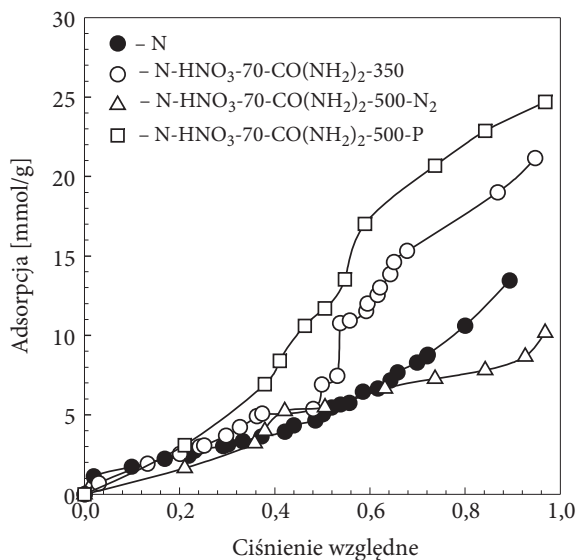
2. Część doświadczalna

Handlowy węgiel aktywny typu N pochodzący z firmy GRYFSKAND z Hajnówki (Polska) jest węglem mikroporowatym o całkowitej powierzchni właściwej S_{BET} równej $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ i całkowitej objętości porów V_t równej $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w tym objętość mikroporów V_{mi} wynosiła $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$, a objętość mezoporów V_{me} $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$). Parametry te wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji argonu. Węgiel aktywny typu N poddano kilku modyfikacjom, które szczegółowo zaprezentowano na schemacie 1, a uzyskane próbki modyfikowanych węgli aktywnych wraz z zaproponowanymi symbolami ich oznaczeń opisano w tabeli 1. Zasadnicza idea modyfikacji węgla aktywnego typu N polegała na utlenieniu jego powierzchni za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze 90°C (seria 1) i w temperaturze 70°C (seria 2), wbudowaniu w jego strukturę azotu pochodzącego z rozkładu mocznika (seria 2, 3 i 6) oraz z reakcji amoniaku z powierzchnią węglową (seria 4 i 5). Wyjściowy węgiel aktywny typu N poddano także wygrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze 800°C w celu usunięcia wszelkich grup powierzchniowych, a następnie poddano działaniu amoniakiem w wysokiej temperaturze w celu wbudowania azotu (seria 7). Łącznie z wyjściowym węglem aktywnym uzyskano 22 próbki, w tym 21 próbek węgla modyfikowanych.

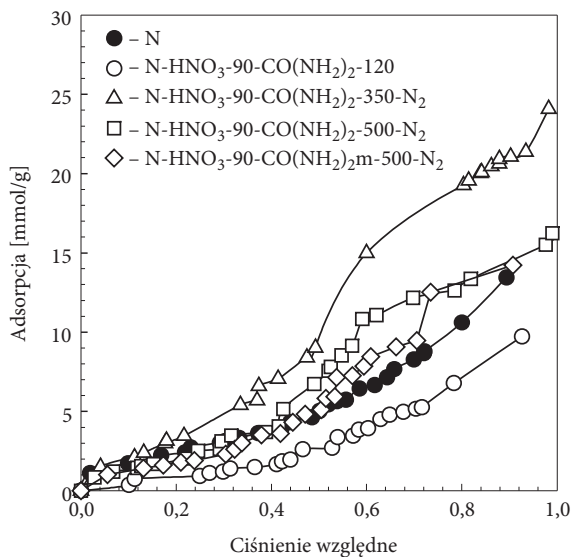
Zmiany strukturalnych i powierzchniowych właściwości badanych węgli aktywnych wywołanych różnymi procesami modyfikacji analizowano na podstawie doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji pary wodnej. Izotermy te zmierzono w temperaturze 25°C wykorzystując metodę objętościową i aparaturę zwaną mikrobiuretkami cieczowymi. Schemat tej aparatury i krótki opis sposobu pomiaru przedstawiono w pracy [1]. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej na badanych węglach aktywnych w układzie współrzędnych: adsorpcja wyrażona w mmol wody na gram węgla aktywnego w funkcji ciśnienia względnego pary wodnej przedstawiono na rysunkach 1-7 odpowiadających numerom serii modyfikacji węgli aktywnych jakie opisano w tabeli 1.



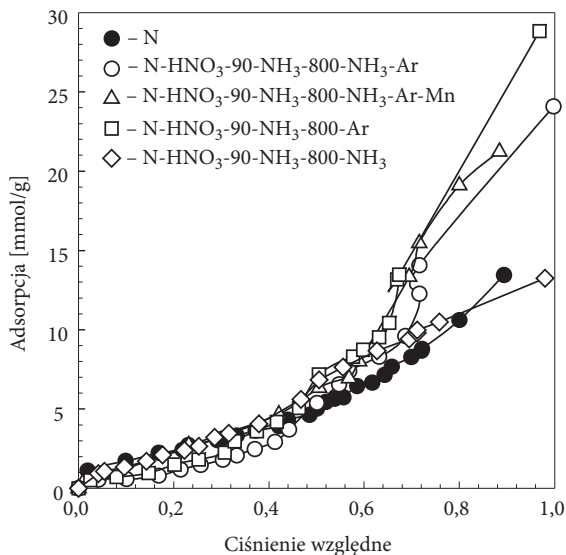
Rys. 1. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 1 (patrz tab. 1)



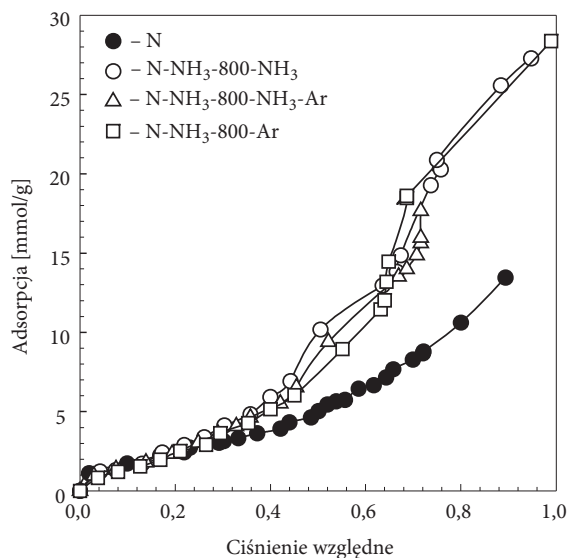
Rys. 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 2 (patrz tab. 1)



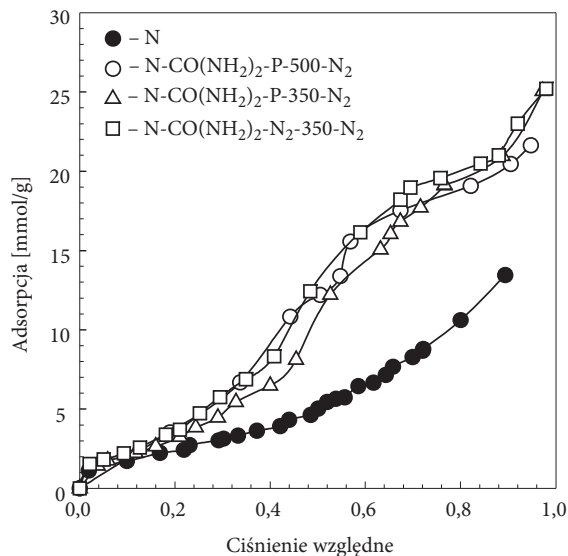
Rys. 3. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 3 (patrz tab. 1)



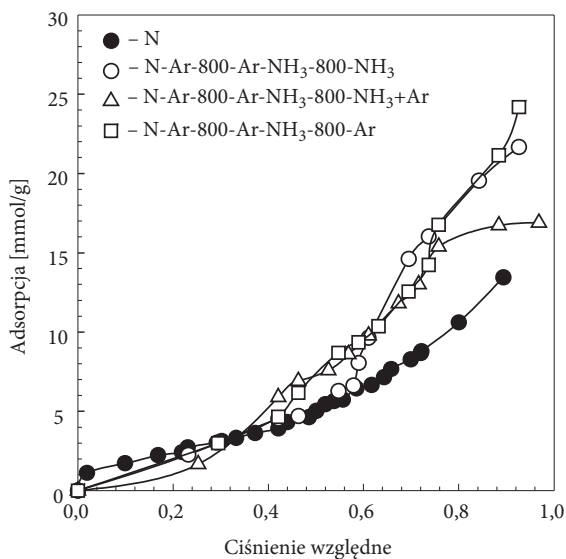
Rys. 4. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 4 (patrz tab. 1)



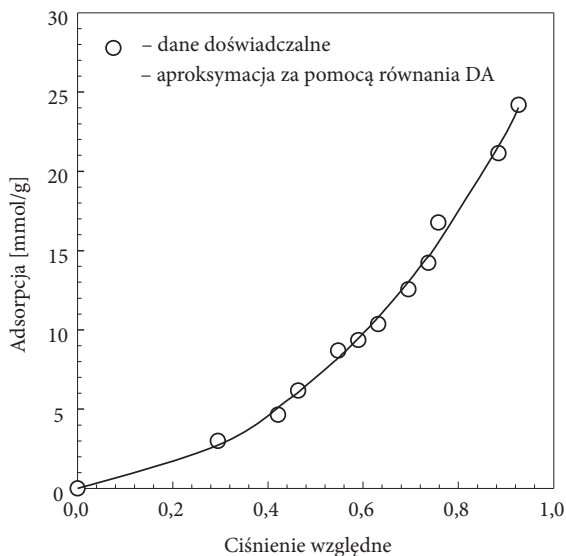
Rys. 5. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 5 (patrz tab. 1)



Rys. 6. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 6 (patrz tab. 1)



Rys. 7. Doświadczalne izoterm adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanych węglach aktywnych serii 7 (patrz tab. 1)



Rys. 8. Aproksymacja doświadczalnej izoterm adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25°C na modyfikowanym węglu aktywnym N-Ar-800-Ar-NH₃-800-Ar za pomocą równania DA (1)

3. Analiza wyników

Wpływ różnorodnych sposobów modyfikacji węgla aktywnego na zmianę jego właściwości adsorpcyjnych badano, wyznaczając izotermy adsorpcji pary wodnej. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej dla serii węgla aktywnych od 1 do 7 przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1-7. Na rysunku 1 przedstawiono porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na wyjściowym, handlowym węglu aktywnym typu N i tym węglu aktywnym poddanym procesowi utleniającej modyfikacji za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze 90°C. Zazwyczaj proces utleniania zwiększa liczbę powierzchniowych, tlenowych grup funkcyjnych, a tym samym zwiększa hydrofilowość powierzchni węglowej, co objawia się zwiększoną adsorpcją pary wodnej. Jednakże nie obserwujemy tego na rysunku 1. Jest to spowodowane tym, że proces utleniania węgla aktywnego z pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze 90°C oprócz zwiększania liczby tlenowych grup funkcyjnych powoduje również zniszczenie (na skutek intensywnego utleniania) części mikroporowatości węgla aktywnego, a tym samym pogorszenie jego właściwości adsorpcyjnych. Parametry struktury porowatej węgla aktywnego po modyfikacji w temperaturze 90°C (próbka N-HNO₃-90) wyznaczone na podstawie adsorpcji argonu były następujące: całkowita powierzchnia właściwa $S_{BET} = 1080 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowita objętość porów $V_t = 0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w tym objętość mikroporów $V_{mi} = 0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ i mezoporów $V_{me} = 0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$). Porównując te parametry z parametrami wyjściowego węgla aktywnego typu N, należy podkreślić, że zmniejszyła się objętość mikroporów kosztem rozwinięcia struktury mezoporowatej. Wracając do adsorpcji pary wodnej należy podkreślić, że oba efekty nakładają się. Oznacza to, że wzrost adsorpcji pary wodnej wywołany wzrostem hydrofilowości powierzchni jest kompensowany zmniejszeniem adsorpcji wywołanym zmniejszeniem rozwinięcia struktury mikroporowatej. Za taki efekt jest odpowiedzialny dość intensywny proces utleniania. Tak więc sumaryczny efekt, jeśli chodzi o adsorpcję pary wodnej nie zmienia się. Doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej przedstawione na rysunku 1 opisywano w całym mierzonym przedziale ciśnień względnych (od ok. 0,01 do ok. 0,98) za pomocą równia DA (1), a parametry struktury porowatej a_o , E_o i n przedstawiono w tabeli 2. Graniczna wartość adsorpcji wody dla węgla utlenionego N-HNO₃-90 z przyczyn, które opisano powyżej, jest nieco mniejsza od tej wartości dla niemodyfikowanego węgla wyjściowego N.

Na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej dla węgla serii 2, tj. węgla aktywnych najpierw utlenianych za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze 70°C, a następnie nasycanych mocznikiem i wygrzewanych w temperaturze 350 i 500°C (patrz tab. 1). Najefektywniejszy okazał się ten proces, kiedy po nasyceniu roztworem mocznika węgiel wygrzewano w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin i ostatecznie chłodzono w strumieniu przepływającego powietrza. Graniczna wartość adsorpcji dla tego węgla wynosiła

ok. 25 mmol/g (patrz tab. 2) i była ok. 8 mmol/g większa od tej wartości dla węgla wyjściowego typu N.

TABELA 2

Parametry struktury porowatej wyjściowego węgla aktywnego typu N i uzyskanych z niego modyfikowanych węgla aktywnych wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej w temp. 25°C i równania Dubinina-Astachowa (DA) (1)

Symbol węgla aktywnego	a_o [mmol/g]	E_o [kJ/mol]	n	ϵ [%]
N	17,62	5,93	0,66	6,95
N-HNO ₃ -90	14,38	5,56	0,58	4,94
N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -350	22,36	8,90	1,24	18,21
N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -500-N ₂	9,57	13,10	1,12	9,19
N-HNO ₃ -70-CO(NH ₂) ₂ -500-P	25,01	10,44	1,56	6,71
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -120	12,49	5,18	0,83	10,53
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -350-N ₂	24,32	9,55	1,04	12,56
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ -500-N ₂	16,06	10,17	1,33	21,61
N-HNO ₃ -90-CO(NH ₂) ₂ m-500-N ₂	16,88	7,91	1,07	15,56
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar	24,27	5,73	1,08	21,98
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar-Mn	27,58	5,90	1,10	14,74
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-Ar	32,21	4,92	0,88	17,70
N-HNO ₃ -90-NH ₃ -800-NH ₃	13,76	11,11	1,07	13,39
N-NH ₃ -800-NH ₃	31,10	7,09	1,00	18,80
N-NH ₃ -800-NH ₃ -Ar	28,19	7,25	0,89	16,41
N-NH ₃ -800-Ar	29,20	7,07	1,10	27,31
N-CO(NH ₂) ₂ -P-500-N ₂	21,42	12,78	1,50	5,47
N-CO(NH ₂) ₂ -P-350-N ₂	25,29	9,73	1,12	17,25
N-CO(NH ₂) ₂ -N ₂ -350-N ₂	24,50	11,58	1,20	17,92
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-NH ₃	23,65	6,52	1,43	17,34
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-NH ₃ +Ar	17,64	9,30	1,46	5,04
N-Ar-800-Ar-NH ₃ -800-Ar	29,60	5,55	0,88	4,31

Na rysunku 3 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej dla węgla modyfikowanych zaliczonych do serii 3, tj. węgli najpierw utlenianych za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze 90°C, następnie nasycanych roztworem mocznika i wygrzewanych w temperaturze 120, 350 lub 500°C. W przypadku węgla aktywnych serii 3 najefektywniejszy okazał się proces, w któ-

rym utleniony stężonym kwasem azotowym w temperaturze 90°C węgiel aktywny typu N nasycano roztworem mocznika i wygrzewano w temperaturze 350°C, by ostatecznie go schłodzić w strumieniu przepływającego azotu. Graniczna wartość adsorpcji wody wynosząca ok. 24 mmol/g była bardzo bliska granicznej wartości adsorpcji dla najlepszego węgla serii 2. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces wygrzewania węgla modyfikowanego mocznikiem w temperaturze 120° jest mało efektywny, gdyż tworzy się niewielka liczba grup funkcyjnych w tak niskiej temperaturze. Natomiast w temperaturze 500°C wiele grup funkcyjnych ulega rozkładowi. Dlatego optymalną modyfikację obserwuje się w temperaturze 350°C.

Na rysunku 4 przedstawiono doświadczalne izoterm adsorpcji pary wodnej dla węgla aktywnych należących do serii 4. W serii tej węgiel aktywny typu N utleniało się za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze 90°C, a następnie wygrzewano w strumieniu przepływającego amoniaku w temperaturze 800°C i chłodzono w argonie lub amoniaku. Najefektywniejszym okazał się proces polegający na wygrzewaniu utlenionego węgla w strumieniu przepływającego amoniaku i chłodzeniu go następnie w strumieniu argonu (symbol węgla N-H-NO₃-90-NH₃-800-Ar). Parametry struktury porowatej tego węgla wyznaczone na podstawie adsorpcji argonu były następujące: całkowita powierzchnia właściwa $S_{BET} = 1210 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowita objętość porów $V_t = 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w tym objętość mikroporów $V_{mi} = 0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ i mezoporów $V_{me} = 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dane te wskazują na rozwinięcie struktury porowatej węgla w wyniku działania amoniaku w wysokiej temperaturze w stosunku do węgla aktywnego N-HNO₃-90 nie poddanego działaniu amoniaku. Graniczna wartość adsorpcji wody wynosiła dla tego węgla ponad 32 mmol/g i była aż o 14 mmol/g większa niż ta wartość dla węgla wyjściowego typu N (patrz tab. 2).

Efektywne okazały się także procesy modyfikacji węgla należących do serii 5. Polegały one na wygrzewaniu wyjściowego węgla aktywnego w strumieniu przepływającego amoniaku w temperaturze 800°C i chłodzeniu w amoniaku, mieszaninie amoniaku i argonu, bądź w samym argonie. Wartości granicznej adsorpcji wody w przypadku tak modyfikowanych węgla są zbliżone i wynoszą ok. 30 mmol/g. Doświadczalne izoterm adsorpcji pary wodnej dla węgla aktywnych tej serii przedstawiono na rysunku 5.

Węgle serii 6 modyfikowano w ten sposób, że wyjściowy węgiel aktywny typu N nasycano roztworem mocznika, a następnie wygrzewano w temperaturze 350°C lub 500°C w ciągu 2 godzin w strumieniu przepływającego powietrza lub azotu i chłodzono ostatecznie w azocie. Efekty modyfikacji były bardzo podobne, a graniczna wartość adsorpcji wody wyznaczona na podstawie równania DA (1) i doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej przedstawionych na rysunku 6 jest zawarta w przedziale od ok. 21 do ok. 25 mmol/g.

Ostatnia seria modyfikacji oznaczona jako seria 7 polegała na wygrzewaniu wyjściowego węgla aktywnego typu N w atmosferze argonu w temperaturze 800°C,

następnie chłodzonego i powtórnie wygrzewanego w atmosferze amoniaku w temperaturze 800°C i ostatecznie chłodzonego w atmosferze amoniaku, mieszaniny amoniaku i argonu bądź samego argonu. Najefektywniejszy okazał się proces modyfikacji, polegający na chłodzeniu węgla aktywnego modyfikowanego argonem i amoniakiem w atmosferze argonu. Graniczna wartość adsorpcji wody dla węgla aktywnego tak modyfikowanego i oznaczonego symbolem N-Ar-800-Ar-NH₃-800-Ar wynosi ok. 30 mmol/g (patrz tab. 2).

Na zakończenie analizy przedstawionych wyników należy podkreślić, że za pomocą równania adsorpcji Dubinina-Astachowa (DA) z trzema zmiennymi parametrami a_o , E_o i n można stosunkowo dobrze opisywać doświadczalne izotermy adsorpcji pary wodnej na węglach aktywnych o dość zróżnicowanych właściwościach chemicznych powierzchni i stopniu rozwinięcia struktury porowatej. Co prawda błąd względny aproksymacji danych doświadczalnych ε zdefiniowany jako:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^K \left(\frac{a_i^{dos} - a_i^{obl}}{a_i^{dos}} \right) * 100}{K}, \quad (2)$$

gdzie: a_i^{dos} i a_i^{obl} są odpowiednio doświadczalną i obliczoną wartością adsorpcji dla danego ciśnienia względnego, a K jest liczbą punktów doświadczalnej izotermy adsorpcji; zmienia się w przedziale od ok. 4% do ok. 27%, ale znaczący udział w tym błędzie mają pomiary wykonane za pomocą mikrobiuretek cieczowych.

Kiedy izoterma adsorpcji pary wodnej na węglu aktywnym N-Ar-800-Ar-NH₃-800-Ar została zmierzona dokładniej, to także opis tych danych doświadczalnych za pomocą równania DA jest precyzyjny i obciążony bardzo małym błędem względnym aproksymacji ε równym 4,31% (patrz tab. 2). Aproksymację danych doświadczalnych adsorpcji pary wodnej na węglu N-Ar-800-Ar-NH₃-800-Ar za pomocą równania DA przedstawiono na rysunku 8.

4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują, że zaproponowane sposoby modyfikacji hydrofobowych właściwości powierzchni węgla aktywnego istotnie zmieniają te właściwości na hydrofilowe. Procesy utleniania węgla aktywnego za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) oraz procesy wbudowywania w strukturę węgla aktywnego atomów azotu pochodzących z wysokotemperaturowego rozkładu mocznika lub amoniaku znacząco poprawiają właściwości adsorpcyjne modyfikowanych węgli aktywnych w stosunku do pary wodnej w porównaniu z niemodyfikowanym węglem wyjściowym. W przypadku procesu modyfikacji najpierw utlenionego węgla

aktywnego typu N za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze 90°C, a następnie wygrzewanego w atmosferze przepływającego amoniaku w temperaturze 800°C (symbol węgla N-HNO₃-90-NH₃-800-Ar) właściwości te są lepsze o ok. 80% w stosunku do wyjściowego węgla aktywnego. Podsumowując, należy stwierdzić, że w zdecydowanej większości przypadków rozważane procesy modyfikacji skutecznie poprawiają właściwości hydrofilowe węgla aktywnego.

JK — Część pracy wykonano w ramach pracy własnej AGH nr 11.11.210.109.

Artykuł wpłynął do redakcji 9.04.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2009 r.

LITERATURA

- [1] H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA, *Active Carbon*, Ellis Horwood, Chichester, 1991.
- [2] Yu. I. TARASEWICZ, S. V. BONDARENKO, A. I. ZHUKOVA, *Interaction of water and methanol molecules with the surface of carbonaceous materials according to gas chromatographic data*, Theoretical and Experimental Chem., 40, 2, 2004, 125-129.
- [3] S. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1982.
- [4] M. M. DUBININ, *Microporous structures of carbonaceous adsorbents*, Carbon, 20, 1982, 195-200.
- [5] M. M. DUBININ, *Microporous structures and adsorption properties of carbonaceous adsorbents*, Carbon, 21, 1983, 359-366.
- [6] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING, E. TELLER, *On the theory of the van der Waals adsorption gases*, J. Am. Chem. Soc., 62, 1940, 1723-1732.
- [7] M. M. DUBININ, *Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents*, Carbon, 18, 1980, 355-364.
- [8] S. S. BARTON, M. J. B. EVANS, J. HOLLAND, J. E. KORESH, *Water and cyclohexane vapor adsorption on oxidized porous carbon*, Carbon, 22, 1987, 265-272.
- [9] M. J. B. EVANS, *The adsorption of water by oxidized microporous carbon*, Carbon, 25, 1987, 81-83.
- [10] S. S. BARTON, M. J. B. EVANS, J. A. F. MACDONALD, *The influence of surface modification of BPL carbons on aging*, Carbon, 34, 1996, 975-982.
- [11] R. TSUNODA, T. OZAWA, J. ANDO, *Ozone treatment of coal — and coffee grounds — based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores*, J. Colloid Interface Sci., 205, 1988, 265-270.
- [12] F. STOECKLI, L. CURRIT, A. LAEDERACH, T. A. CENTENO, *Water adsorption in carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsky equations*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90, 1994, 3689-3691.
- [13] O. KADLEC, M. M. DUBININ, *Limits of applicability of the mechanism of capillary condensation*, J. Colloid Interface Sci., 31, 1969, 479-489.
- [14] T. BANDOSZ, J. JAGIEŁŁO, A. SCHWARZ, A. KRZYŻANOWSKI, *Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons*, Langmuir, 12, 1996, 6480-6486.
- [15] R. TSUNODA, *Adsorption of water vapor on active carbon preadsorbed with methanol and benzene*, J. Colloid Interface Sci., 188, 1997, 224-228.

- [16] A. GARSUCH, O. KLEPEL, *Synthesis of ordered carbon replicas by using Y-zeolite as template in a batch reactor*, Carbon, 43, 2005, 2330-2337.
- [17] J. LAHAYE, G. NANSE, A. BAGREEV, V. STRELKO, *Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers*, Carbon, 37, 1999, 585-590.
- [18] A. GARSUCH, R. R. SATTler, S. WITT, O. KLEPEL, *Adsorption properties of various carbon materials prepared by template synthesis route*, Micropor. Mesopor. Mater., 89, 2006, 164-169.
- [19] F. H. GORGULHO, F. GONSALVES, M. F. R. PEREIRA, J. L. FIGUEIREDO, *Synthesis and characterization of nitrogen-doped xerogels*, Carbon, 47, 2009, 2032-2039.
- [20] F. STOECKLI, *Dubinin's theory and its contribution to adsorption science*, Russian Chem. Bulletin, 50, 2001, 2265-2272.
- [21] F. STOECKLI, T. JAKUBOV, A. LAVANCHY, *Water adsorption in active carbons described by Dubinin-Astakhov equation*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90, 1994, 783-786.
- [22] M. M. DUBININ, *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures*, Carbon, 27, 1989, 457-467.
- [23] A. M. SLASLI, M. JORGE, F. STOECKLI, N. A. SEATON, *Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure*, Carbon, 41, 2003, 479-486.
- [24] F. STOECKLI, *Recent developments in Dubinin's theory*, Carbon, 36, 1998, 363-368.
- [25] S. A. DASTGHEIB, T. KARANFIL, *The effect of the physical and chemical characteristics energy and affinity coefficient of Dubinin equation*, J. Colloid Interface Sci., 292, 2005, 312-321.
- [26] J. CHOMA, M. JARONIEC, *Analysis of adsorption isotherms of water vapor on unmodified and strongly oxidized active carbons*, Biul. WAT, 47, 708, 1998, 17-31.

J. KLINIK, J. CHOMA, M. JARONIEC

Water vapour adsorption on modified active carbons

Abstract. Modification of active carbon was performed in order to improve its hydrophilic properties. Commercial active carbon N was subjected to oxidation with concentrated nitric acid, immersed with urea solution and heated at high temperature, or heated at high temperature in ammonia and argon. Adsorption properties of modified active carbons were characterized on the basis of water vapour adsorption isotherms measured at 25°C. These isotherms were analyzed by means of Dubinin-Astakhov equation having three parameters: a_0 — maximum adsorption, E_0 — characteristic adsorption energy, and n — parameter characterizing the shape of adsorption potential distribution.

It is shown that the modification recipes used improved hydrophilic properties of the active carbon studied, which is reflected by enhanced adsorption of water vapour. Adsorption properties of carbon N modified with concentrated nitric acid and heated in ammonia at a temperature of 800°C are better of about 80% in relation to unmodified carbon. Also, it was shown that Dubinin-Astakhov equation represents well adsorption isotherms of water vapour on active carbons of differentiated surface and structural properties.

Keywords: chemical modification of active carbons, water vapour adsorption, Dubinin-Astakhov equation

Universal Decimal Classification: 661.183.2

